

## 소결조건과 저온열화가 단일관 지르코니아의 경도와 광학적 특성에 미치는 영향

공문천, 박미경\*

부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

### Effect of sintering condition and aging on hardness and optical properties of monolithic zirconia

*Moon-Chun Kong, Mi-Gyoung Park\**

*Department of Dental Laboratory Science, College of Health Sciences,  
Catholic University of Pusan, Busan, Republic of Korea*

The purpose of this study was to examine the effect of hardness and optical properties of dental zirconia in accordance to sintering condition and aging. 10.0 mm×10.0 mm×1.5 mm zirconia specimens were prepared using Luxen Enamel E2. According to aging, zirconia specimens were sintered under fifteen different conditions. Specimens were divided into six subgroup and sintered with various durations (4 h, 5 h, 6 h, 7 h, and 12 h) at the various maximum temperature (1,500°C, 1,530°C, and 1,560°C). The hardness was measured four times per specimen using a Micro Vickers hardness tester, CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  values of each specimen were measured using a spectrophotometer and the TP values were calculated for translucency comparison. In the specimen with aging, there was a difference in hardness according to the sintering temperature, but there was no difference in hardness according to the sintering time. In the specimen with aging, as sintering temperature increased, CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  values decreased, resulting in a decrease in brightness and tendency of green and blue trends. In the specimen with aging, there was no change in  $L^*$  value with decreasing sintering time and as sintering time decreased, CIE  $a^*$ ,  $b^*$  values decreased, resulting in tendency of green and blue. In the specimen with aging, even if the sintering time decreases from 12 hours to 5 hours, there was no reduce in TP values.

**Key words** : Monolithic zirconia, Hardness, Optical properties, Aging, Sintering condition

#### 서론

최근 구강내의 치아 및 결손조작을 회복시키기 위해 다양

한 재료와 방법으로 치과수복물이 제작되고 있으며, 치과수복물에 대한 환자들의 심미성의 요구는 높아지고 있다. 금속도재관은 환자들의 심미성에 대한 요구를 충족시키기 위하

Moon-Chun Kong (ORCID: 0000-0002-8486-5962)

Correspondence: Mi-Gyoung Park (ORCID: 0000-0002-7668-2525)  
57, Oryundae-ro, Geumjeong-gu, Busan 46252, Republic of Korea  
Affiliation: Department of Dental Laboratory Science, College of Health Sciences, Catholic University of Pusan, Busan, Republic of Korea  
Tel: +82-51-510-0595, Fax: +82-51-510-0598  
E-mail: [mgpark@cup.ac.kr](mailto:mgpark@cup.ac.kr)

Received: Oct. 16, 2020; Revised: Nov. 16, 2020; Accepted: Dec. 08, 2020

여 지속적으로 발전되어 왔으며, 현재 대표적인 치과수복물이다. 그러나 금속도재관은 금속코어의 사용으로 빛이 투과되지 못하여 자연치아의 색상을 재현하기 힘들며, 교합압에 의한 포세린 파절현상과 변연부에서 파절이 발생하는 문제점을 가지고 있다(1, 2). 이러한 문제점을 해결하기 위하여 지르코니아가 치과수복재료로 각광을 받고 있다.

지르코니아는 금속 치과재료에 비해 고강도이며 심미적이고 생체적합성이 우수하다(3, 4). 지르코니아는 단사정(monoclinic), 정방정(tetragonal) 및 입방정(cubic)의 세 가지 결정구조를 가지며 실온에서 단사정이며, 1,170°C의 온도에서 단사정에서 정방정으로 상변이되고, 2,370°C에서 정방정에서 입방정으로 상변이된다(5).

지르코니아는 반투명도와 고강도를 가지기 위해 1,400°C 이상의 온도에서 소결이 필요하다(6). 지르코니아는 소결 후 냉각 시 정방정에서 단사정으로 상변이가 일어나고 3~5% 정도의 부피 팽창이 일어나며 이로 인해 지르코니아의 내부에는 마이크로 크랙이 발생한다(7). 소결된 지르코니아가 실온에서 정방정상을 유지하기 위하여 안정제로 이트리아(yttria)를 첨가하게 되는데, 치과용 지르코니아는 3 mol%의 이트리아를 첨가된 3Y-TZP (3 mol% Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal)가 주로 사용된다(8).

소결된 지르코니아는 저온열화(Low Temperature Degradation, LTD)현상이 발생될 수 있다. 저온열화 현상은 저온 다습한 환경에서 Y-TZP가 서서히 정방정상에서 단사정상으로 상변이되며 미세균열이 진행되어 강도가 낮아지는 현상이다(9). 저온열화현상은 63~400°C에서 일어나고 250°C에서 가장 잘 일어나며 200~300°C에서 상변이가 급속히 발생하게 되는데 이는 시간에 의해 좌우된다(10, 11).

치과용 지르코니아의 소결 방식에는 칸탈열선(Super Khantal Heater)을 이용하여 가열하는 방식과 마이크로파(microwave)를 이용하여 가열하는 방식등이 있다(12). 칸탈열선을 이용한 소결방식은 지르코니아의 표면부터 가열되어 내측으로 열이 전달되는 방식이며, 마이크로파 소결방식은 체적가열로 지르코니아의 표면과 내부가 함께 가열되는 방식으로 소결의 시작부터 종료까지 전체적으로 가열되는 방식이다. 기존에 주로 사용되고 있는 칸탈열선소결 방식은 7~12시간 정도의 긴 소결시간으로 인해 환자 치료시간의

증가, 제작비용의 증가 및 작업시간을 증가시키는 요인이 되고 있다.

지르코니아 보철물의 제작과정 중 소결과정은 조건에 따라 수복물의 기계적 성질과 광학적 특성이 영향을 받을 수 있으므로 소결시간과 소결온도에 따른 입자크기, 밀도, 및 반투명도 등에 관한 연구가 진행되고 있다. 소결과정은 지르코니아의 치밀화와 입자성장에 영향을 미치는 중요한 과정이다(13). Stawarczyk 등(2013)은 소결온도가 증가함에 따라 지르코니아의 입자크기와 반투명도가 증가한다고 보고하였다(14). Kim 등(2013)은 소결시간이 증가할수록 입자크기는 증가하고 반투명도는 입자의 크기에 따라 다른 결과를 보인다고 보고하였다(12). 빛의 산란은 입자크기와 입사광의 파장에 영향을 받는다. 입자의 크기와 입사광의 범위가 유사하면, 입자크기가 증가시 빛 산란은 증가하고 빛 투과는 감소한다. 입자의 크기가 입사광의 크기보다 크다면 빛의 산란은 입자의 크기에 반비례한다. Jiang 등(2011)은 소결온도가 높아지면 밀도가 증가한다고 하였다(15).

지르코니아 소결시간의 단축이 경비 절감, 작업흐름 및 작업 환경개선에 영향을 미치나 이에 대한 연구는 부족하다. 따라서 본 연구에서는 치과용 지르코니아의 소결조건과 저온열화가 정도와 광학적 특징에 미치는 영향에 대해 평가하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 시편제작

Luxen Enamel E2 (Dental Max, Seoul, Korea)블록을 사용하여 시편을 제작하였다(Table 1). 시편의 크기는 소결 후 10.0 mm×10.0 mm×1.5 mm가 되도록 디자인하였으며, DWX- 50 (Roland, Hamamatsu, Japan)을 이용하여 밀링하였다. 시편은 지르코니아블록 전용 소결로(P301, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany)를 사용하여 1,500°C, 1,530°C 및 1,560°C까지 소결하고, 실온까지 냉각하였다. 소결시간은 12, 7, 6, 5 및 4시간으로 설정하였다(Table 2, Table 3, Table 4).

소결된 지르코니아 시편의 저온열화처리를 위하여, 시편을 고압증기멸균기(2519VD, Hanshin Medical, Seoul, Korea)에 넣고, ISO 13356:2008에 따라 134°C에서 0.2 MPa

의 압력으로 5시간동안 처리하였다. 고압증기멸균기를 사용하여 위 조건으로 1시간 처리 시, 구강 내에서 3~4년간 처리한 것과 동일한 효과를 나타낸다(16).

**Table 1.** Chemical composition of zirconia

Composition	Content (wt%)
ZrO <sub>2</sub> (HfO <sub>2</sub> )	≥ 90
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
Other oxides	≤ 0,1

**Table 2.** Sintering schedule for 1,500°C

Sintering time	Heating rate (°C/min)		Hold time	Cooling time
	0-900°C	900-1,500°C		
12 h	10	1,7	2 h	2 h 30 m
7 h	10	10	2 h	2 h 30 m
6 h	18	15	2 h	2 h 30 m
5 h		50	2 h	2 h 30 m
4 h		50	2 h	1 h 30 m

**Table 3.** Sintering schedule for 1,530°C

Sintering time	Heating rate (°C/min)		Hold time	Cooling time
	0-900°C	900-1,530°C		
12 h	10	1,8	2 h	2 h 30 m
7 h	10	10,5	2 h	2 h 30 m
6 h	18	15,8	2 h	2 h 30 m
5 h		51	2 h	2 h 30 m
4 h		51	2 h	1 h 30 m

**Table 4.** Sintering schedule for 1,560°C

Sintering time	Heating rate (°C/min)		Hold time	Cooling time
	0-900°C	900-1,560°C		
12 h	10	1,8	2 h	2 h 30 m
7 h	10	11	2 h	2 h 30 m
6 h	18	16,5	2 h	2 h 30 m
5 h		52	2 h	2 h 30 m
4 h		52	2 h	1 h 30 m

시편은 저온열화처리를 한 그룹과 저온열화처리를 하지 않은 그룹으로 나누었다. 각 그룹별로 3개씩 총 90개의 시편을 제작하였다.

## 2. 경도시험

경도시험을 위해 지르코니아 시편을 마이크로 비커스 경도기(HM-122, Mitutoyo, Kawasaki, Japan)를 사용하여 0.5 kgf의 하중으로 15초간 압입하였다. 시편의 정중앙을 중심으로 각 시편당 4회씩 측정하여 평균을 산출하였다.

## 3. 색측정

분광측색장치(CM-3600A, KONICA MINOTA, Osaka, Japan)를 이용하여 색상을 측정하였다. 백색판과 흑색판을 이용하여 각군당 3개의 시편을 4회씩 측정하여 평균값을 산출하였다.

광원은 CIE (Commission Internationale de l' Eclairage)의 표준광인 D65(6503K)를 채택하였으며, SCE (Specular Component Excluded) 방식으로 백색판(L\*: 96.56, a\*:-0.11, b\*:-0.15)과 흑색판(L\*: 0.01, a\*: 0.05, b\*:-0.06)에서 시편들의 CIE L\*a\*b\* 값을 측정하였다.

CIE L\*a\*b\* 값은 3차원 좌표로, L값은 y축으로 밝기를 나타내고, x축의 a\*값은 (+)일 때 적색, (-)일 때 녹색을 나타내며, z축인 b\*값은 (+)일 때 노란색, (-)일 때 파란색을 나타낸다. 색차( $\Delta E$ )는 다음의 공식으로 계산하였다.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$(\Delta L^* = L_1^* - L_2^*, \Delta a^* = a_1^* - a_2^*, \Delta b^* = b_1^* - b_2^*)$$

반투명도(translucency parameter, TP)는 다음의 공식으로 계산하였다.

$$TP^* = [(LB^* - LW^*)^2 + (aB^* - aW^*)^2 + (bB^* - bW^*)^2]^{\frac{1}{2}}$$

반투명도 공식에서 첨자 B는 검정판 위의 색상 좌표를 나타내고 첨자 W는 흰색판 위에 있는 색상 좌표를 나타낸다. TP값 0은 완전히 불투명한 재료에 해당되며, TP값이 클수록 재료의 실제 반투명도가 높아진다(17).

## 4. 통계분석

실험 결과 분석을 위해 SPSS Ver. 23.0 (SPSS Inc, Chicago, IL, USA)을 이용하였으며 경도, 색상 및 TP분석을 위해 이원배치 분산분석(two-way ANOVA)과 독립표본 t-test를 시행하였다. 사후검정으로 Turkey's test를 시행하였으며, 유의 수준은 0.05로 설정하였다.

## 결 과

### 1. 경도변화

지르코니아 시편들의 경도측정 결과는 Table 5, Table 6, Table 7과 같다. 저온열화처리를 하지 않은 시편그룹들간 소결온도와 소결시간을 다르게 했을 때 경도는 유의한 차이를 보이지 않았다( $p > 0.05$ ). 저온열화처리를 한 시편그룹에서는 소결시간의 변화에 따라 유의한 차이는 나타나지 않았으나, 소결온도에서 유의한 차이가 나타났다( $p < 0.01$ ). 1,500°C에서 소결한 시편군은 1,530°C와 1,560°C에서 소결한 시편군보다 경도가 유의하게 낮았다. 1,500°C에서 소결한 시편군은 저온열화 시 경도가 감소하고, 1,530°C와 1,560°C에서 소결한 시편군은 저온열화 시 경도가 증가하였으나, 통계적으로 유의한 차이가 나타나지 않았다( $p > 0.05$ ).

### 2. 색상변화

지르코니아 시편들의 색상측정 결과는 Table 8, Table 9, Table 10, Table 11, Table 12, Table 13, Table 14와 같다. 저온열화처리를 하지 않은 그룹에서 L\*, a\* 값은 소결시간과 소결온도의 변화에 따라 유의한 차이가 나타났다( $p < 0.001$ ). 저온열화처리를 하지 않은 그룹에서 b\* 값은 소결온도에 따라 유의한 차이가 나타났다( $p < 0.001$ ), 소결시간에 따라서는 유의한 차이가 나타나지 않았다( $p > 0.05$ ). 소결온도가 증가할 시, a\*, b\* 값이 감소하여 녹색과 파란색 경향을 띄었다.

저온열화처리를 한 그룹에서 소결온도가 증가할 시, L\*, a\*, b\* 값이 감소하여 밝기가 감소하고 녹색과 파란색 경향을 띄었다( $p < 0.001$ ). 소결시간의 감소에 따른 L\* 값의 변화는

**Table 5.** Mean hardness and standard deviation of non-treated zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time as analyzed by two-way ANOVA

Time/h \ Temperature/°C	Mean ± SD		
	1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>a</sup>	1,560 <sup>a</sup>
12 <sup>A</sup>	1,506.00 ± 109.37	1,444.42 ± 78.78	1,422.58 ± 117.82
7 <sup>A</sup>	1,492.00 ± 106.97	1,514.67 ± 138.78	1,488.42 ± 172.95
6 <sup>A</sup>	1,480.42 ± 137.31	1,517.17 ± 137.90	1,532.33 ± 141.81
5 <sup>A</sup>	1,489.75 ± 103.74	1,468.08 ± 157.76	1,514.17 ± 158.46
4 <sup>A</sup>	1,462.17 ± 148.25	1,428.67 ± 133.64	1,478.33 ± 101.00
P value	$\alpha > 0.05, \beta > 0.05$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups ( $p < 0.05$ ).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 6.** Mean hardness and standard deviation of aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time as analyzed by two-way ANOVA

Time/h \ Temperature/°C	Mean ± SD		
	1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>b</sup>	1,560 <sup>b</sup>
12 <sup>A</sup>	1,478.00 ± 51.43	1,512.67 ± 130.55	1,528.50 ± 149.99
7 <sup>A</sup>	1,415.92 ± 73.37	1,548.33 ± 123.15	1,478.83 ± 86.45
6 <sup>A</sup>	1,425.17 ± 92.08	1,493.92 ± 103.79	1,542.33 ± 149.72
5 <sup>A</sup>	1,463.17 ± 93.79	1,514.42 ± 72.59	1,538.17 ± 103.94
4 <sup>A</sup>	1,498.50 ± 78.81	1,496.75 ± 100.67	1,512.08 ± 131.66
P value	$\alpha < 0.001, \beta > 0.05$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups ( $p < 0.05$ ).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 7.** Means and standard deviations of non-treated and aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature as analyzed by t-test

Temperature/°C	Mean ± SD		P value
	Non-aging	Aging	
1,500	1,486.07 ± 119.15	1,456.15 ± 82.73	> 0.05
1,530	1,474.6 ± 132.59	1,513.22 ± 106.15	> 0.05
1,560	1,487.17 ± 141.15	1,519.98 ± 124.72	> 0.05

나타나지 않았다. 즉 모든 소결시간에서 밝기의 차이는 나타나지 않았다. 소결시간이 감소할 시  $a^*$ ,  $b^*$  값은 감소하여 녹색과 파란색경향을 띠었다.

1,500°C에서 저온열화처리를 한 그룹과 하지 않은 그룹간의  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값은 유의한 차이가 나타나지 않았다( $p > 0.05$ ). 1,530°C에서 저온열화처리 시  $L^*$  값은 감소하였고,  $b^*$  값은

**Table 8.** Color coordinates (CIE L\*) of non-treated zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

Time/h \ Temperature/°C	Mean ± SD		
	1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>b</sup>	1,560 <sup>a</sup>
12 <sup>A</sup>	70.74 ± 0.17	71.20 ± 0.25	71.10 ± 0.24
7B <sup>C</sup>	70.74 ± 0.17	71.05 ± 0.18	69.95 ± 0.89
6A <sup>B</sup>	70.71 ± 0.11	70.93 ± 0.16	70.56 ± 0.04
5 <sup>A</sup>	70.61 ± 0.41	71.16 ± 0.15	71.00 ± 0.15
4 <sup>C</sup>	70.77 ± 0.15	70.20 ± 0.25	70.29 ± 0.56
P value	$\alpha < 0.001 \quad \beta < 0.001$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups ( $p < 0.05$ ).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 9.** Color coordinates (CIE a\*) of non-treated zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

Time/h \ Temperature/°C	Mean ± SD		
	1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>b</sup>	1,560 <sup>c</sup>
12 <sup>A</sup>	-1.06 ± 0.25	-1.12 ± 0.03	-1.32 ± 0.01
7B <sup>C</sup>	-1.06 ± 0.25	-1.31 ± 0.06	-1.44 ± 0.03
6B <sup>C</sup>	-1.06 ± 0.02	-1.30 ± 0.10	-1.45 ± 0.06
5 <sup>B</sup>	-1.02 ± 0.04	-1.26 ± 0.03	-1.41 ± 0.08
4 <sup>C</sup>	-1.15 ± 0.08	-1.28 ± 0.03	-1.43 ± 0.06
P value	$\alpha < 0.001 \quad \beta < 0.001$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups ( $p < 0.05$ ).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 10.** Color coordinates (CIE b\*) of non-treated zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

Time/h \ Temperature/°C	Mean ± SD		
	1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>b</sup>	1,560 <sup>c</sup>
12 <sup>A</sup>	7.84 ± 0.12	7.30 ± 0.20	6.72 ± 0.34
7 <sup>A</sup>	7.84 ± 0.12	7.24 ± 0.17	6.89 ± 0.64
6 <sup>A</sup>	7.90 ± 0.02	7.32 ± 0.06	6.49 ± 0.19
5 <sup>A</sup>	8.56 ± 0.13	6.88 ± 0.10	6.41 ± 0.14
4 <sup>A</sup>	7.80 ± 0.12	7.33 ± 0.05	6.87 ± 0.47
P value	$\alpha < .001 \quad \beta > .05$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups ( $p < 0.05$ ).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 11.** Color coordinates (CIE L\*) of aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

Time/h	Temperature/°C	Mean ± SD		
		1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>a</sup>	1,560 <sup>b</sup>
12 <sup>A</sup>		70.77 ± 0.41	70.99 ± 0.39	69.14 ± 0.59
7 <sup>A</sup>		70.71 ± 0.67	70.65 ± 0.31	69.47 ± 0.07
6 <sup>B</sup>		70.57 ± 0.19	69.84 ± 0.92	68.71 ± 0.53
5 <sup>A</sup>		70.64 ± 0.05	70.67 ± 0.61	70.12 ± 0.21
4 <sup>A</sup>		70.25 ± 0.56	70.50 ± 0.27	69.83 ± 0.52
P value		$\alpha < 0,001, \beta < 0,001$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups (p<0,05).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 12.** Color coordinates (CIE a\*) of aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

Time/h	Temperature/°C	Mean ± SD		
		1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>b</sup>	1,560 <sup>c</sup>
12 <sup>A</sup>		-1.05 ± 0,09	-1,24 ± 0,02	-1,40 ± 0,04
7 <sup>AB</sup>		-1,05 ± 0,00	-1,23 ± 0,07	-1,45 ± 0,02
6 <sup>B</sup>		-1,07 ± 0,03	-1,25 ± 0,04	-1,52 ± 0,01
5 <sup>B</sup>		-1,07 ± 0,04	-1,33 ± 0,07	-1,45 ± 0,05
4 <sup>AB</sup>		-1,07 ± 0,01	-1,19 ± 0,02	-1,50 ± 0,01
P value		$\alpha < 0,001, \beta < 0,001$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups (p<0,05).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 13.** Color coordinates (CIE b\*) of aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

Time/h	Temperature/°C	Mean ± SD		
		1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>b</sup>	1,560 <sup>c</sup>
12 <sup>A</sup>		8,39 ± 0,27	7,40 ± 0,29	6,99 ± 0,18
7 <sup>AB</sup>		8,10 ± 0,59	7,35 ± 0,18	7,07 ± 0,12
6 <sup>AB</sup>		7,87 ± 0,42	7,60 ± 0,24	6,75 ± 0,07
5 <sup>B</sup>		7,96 ± 0,28	7,18 ± 0,27	6,83 ± 0,21
4 <sup>B</sup>		8,04 ± 0,41	7,13 ± 0,13	6,89 ± 0,19
P value		$\alpha < 0,001, \beta < 0,001$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups (p<0,05).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 14.** Color coordinates (CIE  $L^*a^*b^*$ ) of non-treated and aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature as analyzed by t-test

Temperature/°C		Mean $\pm$ SD		P value
		Non-aging	Aging	
1500	$L^*$	70.72 $\pm$ 0.23	70.59 $\pm$ 0.46	> 0.05
	$a^*$	-1.07 $\pm$ 0.06	-1.07 $\pm$ 0.05	> 0.05
	$b^*$	7.99 $\pm$ 0.31	8.07 $\pm$ 0.44	> 0.05
1530	$L^*$	70.91 $\pm$ 0.42	70.54 $\pm$ 0.66	< 0.001
	$a^*$	-1.26 $\pm$ 0.09	-1.25 $\pm$ 0.06	> 0.05
	$b^*$	7.22 $\pm$ 0.21	7.33 $\pm$ 0.28	< 0.01
1560	$L^*$	70.58 $\pm$ 0.64	69.46 $\pm$ 0.66	< 0.001
	$a^*$	-1.41 $\pm$ 0.07	-1.46 $\pm$ 0.05	< 0.001
	$b^*$	6.67 $\pm$ 0.43	6.89 $\pm$ 0.19	< 0.01

**Table 15.**  $\Delta E^*$  value of non-treated and aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time

Temperature/°C	Time/h	$\Delta E^*$
1,500	12	0.55
	7	0.26
	6	0.14
	5	0.60
	4	0.58
1,530	12	0.26
	7	0.42
	6	1.13
	5	0.58
	4	0.37
1,560	12	1.98
	7	0.51
	6	1.87
	5	0.98
	4	0.47

증가하였다( $p < 0.001$ ,  $p < 0.01$ ). 1,530°C에서 저온열화처리 시  $a^*$  값은 유의한 차이가 나타나지 않았다( $p > 0.05$ ). 1,560°C에서 저온열화처리 시  $L^*$ ,  $a^*$  값은 감소하였고( $p < 0.001$ ),  $b^*$  값은 증가하였다( $p < 0.01$ ).

저온열화처리에 따른 지르코니아 시편 그룹 간의 색차 ( $\Delta E^*$ )는 Table 15에 나타나 있다. 색차가 가장 작은 그룹은 1,500°C에서 6시간 소결한 그룹( $\Delta E^* : 0.14$ )이고, 색차가 가장 큰 그룹은 1,560°C에서 12시간 소결한 그룹( $\Delta E^* : 1.98$ )이

다. 모든 시편그룹의 색차( $\Delta E^*$ )는 임상적으로 유의한 색차보다 작았다(18).

### 3. 반투명도(translucency parameter, TP)

지르코니아 시편들의 반투명도측정 결과는 Table 16, Table 17과 같다. 저온열화처리를 하지 않은 그룹에서 소결온도가 높을수록 TP값은 높았고( $p < 0.001$ ), 소결시간에 따라서는 유의한 차이가 나타났다( $p < 0.05$ ). 저온열화 시 TP값은 소결온도와 소결시간에 따라 유의한 차이가 나타났다( $p < 0.001$ ). 소결온도가 높을 시 TP값은 낮았다.

저온열화처리후 지르코니아 반투명도 변화는 Figure 1에 나타나 있다. 1,500°C에서 저온열화처리 시 TP값은 증가하였고, 1,530°C와 1,560°C에서 저온열화처리 시 TP값은 감소하였다( $p < 0.05$ ,  $p < 0.001$ ).

## 고찰

고정성 심미보철에서 금속도재관은 대표적인 치과수복물이었으나 금속코어의 사용으로 인한 자연치아의 색상 재현이 힘들고 교합압에 의한 포세린 파절현상의 문제점으로

**Table 16.** TP of non-treated zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

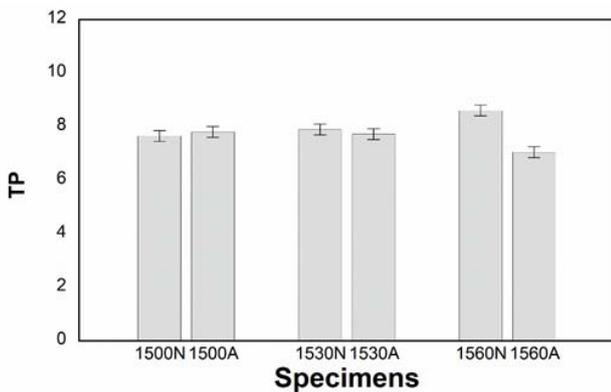
Time/h	Temperature/°C	Mean ± SD		
		1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>b</sup>	1,560 <sup>c</sup>
12 <sup>A</sup>		8.07 ± 0.66	7.81 ± 0.18	8.44 ± 0.06
7 <sup>A</sup>		7.64 ± 0.09	7.78 ± 0.28	8.78 ± 0.41
6 <sup>A</sup>		7.52 ± 0.17	7.83 ± 0.10	8.62 ± 0.06
5 <sup>A</sup>		7.39 ± 0.16	7.98 ± 0.88	8.71 ± 0.23
4 <sup>A</sup>		7.67 ± 0.27	8.11 ± 0.22	8.52 ± 0.31
P value		$\alpha < 0.001$ , $\beta < 0.05$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups ( $p < 0.05$ ).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time

**Table 17.** TP of aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature and sintering time by two-way ANOVA

Time/h	Temperature/°C	Mean ± SD		
		1,500 <sup>a</sup>	1,530 <sup>a</sup>	1,560 <sup>b</sup>
12 <sup>AB</sup>		7.99 ± 0.37	7.91 ± 0.06	7.02 ± 0.86
7 <sup>AB</sup>		7.81 ± 0.08	7.62 ± 0.15	7.67 ± 0.25
6 <sup>A</sup>		7.85 ± 0.42	7.64 ± 0.11	7.70 ± 0.48
5 <sup>BC</sup>		7.80 ± 0.05	7.92 ± 0.25	6.46 ± 0.36
4 <sup>C</sup>		7.61 ± 0.22	7.55 ± 0.12	6.41 ± 0.55
P value		$\alpha < 0.001$ , $\beta < 0.001$		

\* Superscript letters for each column and row indicate mean values that are significantly different between groups ( $p < 0.05$ ).  
 $\alpha$ : Sintering temperature,  $\beta$ : Sintering time



**Figure 1.** TP of non-treated and aging zirconia specimens sintered using different sintering temperature as analyzed by t-test.

인해 치과수복재료로 지르코니아가 각광을 받고 있다. 일반적으로 지르코니아 치과보철물의 소결시간은 7~12시간 정도의 소결스케줄이 사용되고 있지만 최근 소결시간을 줄여 사용하는 스케줄이 소개되어 임상에서도 사용 중이다. 이에 본 연구에서는 지르코니아 치과보철물 제작 시 임상에서 사용되고 있는 환경과 같은 조건으로 칸탈열선로를 사용하여 소결할 때, 소결조건과 저온열화처리가 지르코니아의 기계적 특성 및 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

본 연구의 정도실험 결과에서, 저온열화처리를 하지 않은 시편에서 소결온도와 소결시간의 변화에 따라 정도 값은 유의한 차이를 보이지 않았다. 저온열화처리 한 시편에서는 소결시간의 변화에 따른 정도의 유의한 차이는 나타나지 않았으나, 소결온도에서는 차이가 발생하였다. 저온열화 시 1,500℃에서 소결한 시편군이 1,530℃와 1,560℃에서 소결한 시편군보다 정도가 낮았다. 지르코니아 시편군의 정도변화는 저온열화처리 시, 정방정상에서 단사정으로 상변이로 기인한 것으로 보여진다. 이러한 결과로 소결시간은 지르코니아의 정도에 영향을 미치지 않는다고 판단된다.

이는 Hjerpe 등 (2009)의 연구에서 소결시간의 변화가 Y-TZP 지르코니아의 기계적 성질에 영향을 미치지 않는다고 한 결과와 일치한다(19). Lee 등(1996)의 연구에서 Y-TZP 지르코니아의 정도는 입자크기, 상의 조성 및 밀도와 관계있다고 하였으며(20), Jiang 등(2011)은 소결온도가 높아질수록 밀도가 증가한다고 하였다(15).

분광색측계는  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 로 측정결과를 나타내며  $L^*$ 은 명도로 0-100으로 나타내는데, 0은 검정, 100은 흰색을 의미한다.  $a^*$ 는 -60-80까지이며 (-)는 녹색, (+)는 적색을 나타내고  $b^*$ 는 -80-60까지이며 (-)는 청색, (+)는 황색으로 나타낸다.

색상변화에 대한 본 실험한 결과에서, 저온열화처리를 하지 않은 그룹에서  $L^*$  값은 1,530℃에서 가장 높았다. 소결시간이 최대 12시간에서 5시간까지 감소하여도  $L^*$  값 감소는 나타나지 않았다. 즉 12시간과 5시간의 소결간에 밝기의 차이는 나타나지 않았다. 저온열화처리를 하지 않은 그룹에서 소결온도가 증가할 시,  $a^*$ ,  $b^*$  값이 감소하여 녹색과 파란색 경향을 띄었다. 소결시간이 감소할 시  $a^*$  값은 감소하여 녹색 경향을 띄었고  $b^*$  값은 변화가 없었다. 저온열화처리를 한 그룹에서 소결온도가 증가할 시,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값이 감소하여 밝기가 감소하고 녹색과 파란색 경향을 띄었다. 소결시간의 감소에 따른  $L^*$  값의 변화는 나타나지 않았다. 즉 모든 소결시간에서 밝기의 차이는 나타나지 않았다. 소결시간이 감소할 시  $a^*$ ,  $b^*$  값은 감소하여 녹색과 파란색 경향을 띄었다.

저온열화처리에 따라 1,500℃에서는  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값의 차이가 나타나지 않았고, 1,530℃에서  $L^*$  값은 감소하였고,  $b^*$  값은 증가하였으며, 1,560℃에서는  $L^*$ ,  $a^*$  값은 감소하였고,  $b^*$  값은 증가하였다. 이러한 결과는 Alghazzawi (2016)의 연구에서 20시간에서 100시간의 저온열화처리 시  $L^*$  값은 감소,  $a^*$ ,  $b^*$  값은 증가한다는 결과와 대비된다(21). 저온열화처리에 의해  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값의 변화는 나타났지만, 저온열화를 하지 않은 시편과 저온열화처리를 한 시편그룹의 색차( $\Delta E^*$ )는 모든 그룹에서( $\Delta E^*$ : 0.14-1.98) 임상적으로 유의한 색차인 3.7보다 작았다(18). 이는 Nakamura 등(2016)은 3Y-TZP의  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값이 저온열화의 영향을 받았음에도 불구하고 100시간 오토 클레이브 후  $\Delta E^*_{ab}$  값이 지각 임계값 내에 있다는 결과와 일치한다(22). 1,500℃에서 6시간 소결 시 저온열화에 의한 색차( $\Delta E^*$ : 0.14)가 가장 작아서, 색상 안정성이 가장 높은 것으로 보인다.

Dikicier 등(2014)은 착색제가 자외선에 노출되면 쉽게 분해될 수 있으며, 그 결과 과산화물이 형성되어 색상 매개 변수가 변경될 수 있다고 하였다(23). Abdelbary (2016)의 연구에서 지르코니아 보철물의 저온열화는 반투명도에 영향을 미친다고 보고하였다(24). 반투명도를 실험한 결과에서 저온열화처리를 하지 않은 시편은 소결온도가 높을수록

TP값이 높았고, 소결시간에 따라서는 차이가 나타나지 않았다. 저온열화처리를 한 시편에서는 소결시간이 최대 12시간에서 5시간까지 감소하여도 TP값의 감소는 나타나지 않았다. 이는 본 실험결과에서 저온열화처리 시 12시간과 5시간의 소결간에 밝기의 차이는 나타나지 않았다는 결과와 일치한다. 저온열화처리 시 1,500°C에서는 TP값이 증가하였으나 1530°C와 1,560°C에서는 감소하였다. 이 결과는 저온열화처리 시 1500°C에서는 경도값은 감소하였으나 1,530°C와 1,560°C에서는 증가한 결과와 일치한다. Alghazzawi (2016)은 저온열화처리 시 TP값이 감소한다고 보고하였는데(21), 본 실험결과에서는 소결시간과 소결온도에 따라 TP값의 변화는 달랐다.

Weertman 등(1996)은 소결이 빠르게 일어나면 입자성장 시간이 감소됨으로 작은 입자가 생성되어 미세 구조는 더 균일하고 강도는 증가된다고 보고하였다(25). 또한 여러 연구에서 평균적으로 작은 입자 크기는 반투명도와 기계적 특성을 향상시키고 정방정상에서 단사정상으로의 상변이를 억제시켜 저온열화지연과 관련이 있다고 보고하였다(26-28).

본 연구 결과를 토대로 지르코니아보철물 소결조건은 경도와 광학적 특성에 영향을 미치는 요인이라 가늠해 볼 수 있다. 하지만 실험에 사용된 지르코니아블록이 한 회사의 제품만 사용되었으며, 저온열화처리 시간도 5시간으로 제한적이었다. 또한 저온열화처리에 따른 지르코니아의 상변이와 미세입자구조에 대한 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 이후의 연구에서 다양한 지르코니아블록과 저온열화처리 시간으로 실험하여 임상에서 단일구조 지르코니아 보철물을 제작 시 적용할 수 있는 소결시간과 소결온도를 제시할 수 있는 연구가 필요하다고 사료된다.

## 결론

본 연구에서는 소결방법과 저온열화가 지르코니아의 경도와 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 마이크로 비커스 경도기와 분광색측장치를 이용하여 경도를 측정하고 색상변화와 반투명도를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저온열화처리 시, 소결온도에 따른 경도의 차이는 나타

났으나, 소결시간에 따른 경도 차이는 나타나지 않았다.

2. 저온열화처리 시, 소결온도가 증가할 시,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값이 감소하여 밝기가 감소하였고 녹색과 파란색 경향을 띄었으며, 소결시간의 감소에 따른  $L^*$  값의 변화는 나타나지 않았고, 소결 시간이 감소할 시  $a^*$ ,  $b^*$  값은 감소하여 녹색과 파란색 경향을 띄었다.
3. 저온열화처리 시, 소결시간이 최대 12시간에서 5시간까지 감소하여도 TP값의 감소는 나타나지 않았다.

## 참고문헌

1. Raptis NV, Michalakis KX, Hirayama H. Optical behavior of current ceramic systems. *Int J Periodont Rest.* 2006;26(1):31-41.
2. Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: Clinical and experimental considerations. *Dent Mater.* 2011;27(1):83-96.
3. Meyenberg KH, Lüthy H, Schärer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. *J Esthet Den.* 1995;7(2):73-80.
4. Heydecke G, Butz F, Hussein A, Strub JR. Fracture strength after dynamic loading of endodontically treated teeth restored with different post-and-core systems. *J Prosthet Dent.* 2002;87(4):438-45.
5. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999;20(1):1-25.
6. Cutler RA, Reynolds JR, Jones A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia. *J Am Ceram Soc.* 1992; 75(8):2173-83.
7. Denry IL, Holloway JA. Microstructural and crystallographic surface changes after grinding zirconia-based dentalceramics. *J Biomed Mater Res B: Appl biomater.* 2006;76(2):440-8.
8. Denry I, Kelly R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008;24(3):299-307.
9. Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change

- and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Solid electrolyte after aging. *Solid State Ionics*. 1981;3(4): 489-95.
10. Sato T, Shimada M. Crystalline phase change in yttria-partially-stabilized zirconia by low-temperature annealing. *J Am Ceram Soc*. 1984;67(10):C212-3.
  11. Yoshimura M, Noma T, Kawabada K, Somiya SJ. Role of  $H_2O$  on the degradation process of Y-TZP. *J Mater Sci Lett*. 1987;6(4):465-7.
  12. Kim MJ, Ahn JS, Kim JH, Kim HY, Kim WC. Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *J Adv Prosthodont*. 2013;5(2):161-6.
  13. Ebeid K, Wille S, Hamdy A, Salah T, El-Etreby A, Kern M. Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia. *Dent Mater*. 2014;30(12):e419-24.
  14. Stawarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hammerlet CH. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio *Clin Oral Investig*. 2013;17:269-74.
  15. Jiang L, Liao Y, Li W. Effect of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. *J Mater Sci Mater Med*. 2011; 22(11):2429-35.
  16. Siarampi E, Kontonasaki E, Andrikopoulos KS, Kantiranis N, Voyiatzis GA, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Koidis P. Effect of in vitro aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations. *Dent Mater*. 2014;30(12):e306-16.
  17. Johnston WM, Ma T, Kienle BH. Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses. *Int J Prosthodont*. 1995;8(1):79-86.
  18. Johnston WM, Kao EC. Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. *J Dent Res*. 1989;68(5):819-22.
  19. Hjerpe J, Vallittu PK, Fröberg K, Lassila LV. Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide. *Dent Mater*. 2009;25(2):166-71.
  20. Lee JH, Lee YB, Kim YW, Oh KD, Park HC. Fabrication and Characteristics of Y-TZP/Ce-TZP Structural Ceramics. *J Kor Ceram Soc*. 1996;33(10):1177-85.
  21. Alghazzawi TF. The effect of extended aging on the optical properties of different zirconia materials. *J Prosthodont Res*. 2016;61(3):305-14.
  22. Nakamura K, Harada A, Ono M, Shibasaki H, Kanno T, Niwano Y, et al. Effect of low-temperature degradation on the mechanical and microstructural properties of tooth-colored 3Y-TZP ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016;53(1):301-11.
  23. Dikicier S, Ayyildiz S, Ozen J, Sipahi C. Effect of varying core thicknesses and artificial aging on the color difference of different all-ceramic materials. *Acta Odontol Scand*. 2014;72:623-9.
  24. Abdelbary O, Wahsh M, Sherif A, Salah T. Effect of accelerated aging on translucency of monolithic zirconia. *Future Dental Journal*. 2016;2(2):65-9.
  25. Weertman JR, Averback RS. Mechanical Properties. In *Nanomaterials-Synthesis Properties and Applications*. Edelstein AS, Cammarata RC, eds. Philadelphia: Institute of Physics; 1997. p. 323-345.
  26. Casolco SR, Xu J, Garay JE. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors. *Scr Mater*. 2008;58(6):516-9.
  27. Yang D, Raj R, Conrad H. Enhanced sintering rate of Zirconia (3Y-TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth. *J Am Ceram Soc*. 2010;93(10):2935-7.
  28. Li JF, Watanabe R. Phase Transformation in  $Y_2O_3$ -Partially-Stabilized  $ZrO_2$  Polycrystals of Various Grain Sizes during Low-Temperature Aging in Water. *J Am Ceram Soc*. 1998;81(10):2687-91.

## 소결조건과 저온열화가 단일관 지르코니아의 경도와 광학적 특성에 미치는 영향

공문천, 박미경\*

부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

본 연구는 치과용 지르코니아 블록의 소결조건과 저온열화가 지르코니아의 경도와 광학적특성에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 치과용 지르코니아 Luxen Enamel E2 블록을 사용하여 10,0 mm×10,0 mm×1,5 mm의 시편을 제작하였다. 소결온도(1,500℃, 1,530℃ 및 1,560℃)와 소결시간(12, 7, 6, 5 및 4시간)을 달리하여 시편을 소결후, 저온열화 처리를 하였다. 마이크로 비커스 경도기를 사용하여 시편당 4회씩 경도를 측정하였고 분광색측장치를 이용하여 CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  및 반투명도(translucency parameter, TP) 값을 측정하였다. 저온열화처리 시, 소결온도에 따른 경도의 차이는 나타났으나, 소결시간에 따른 경도 차이는 나타나지 않았다. 저온열화시, 소결온도가 증가할시  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값이 감소하여 밝기가 감소하였고 녹색과 파란색 경향을 보였다. 저온열화시, 소결시간의 감소에 따라  $L^*$  값의 변화는 나타나지 않았고,  $a^*$ ,  $b^*$  값은 감소하였다. 저온열화시, 소결시간이 12시간에서 5시간까지 감소하여도 TP값의 감소는 나타나지 않았다.

**색인 단어 :** 단일관 지르코니아, 경도, 광학적 특성, 저온열화, 소결조건

---